Ueber

einige vom m-Toluilendiamin

sich ableitende

Azo- und Disazoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

eingereicht bei der

philosophischen Facultät

der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg

von

Albert Maassen

aus Düsseldorf.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1885.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0103

Die Diamine, bei denen es bisher nicht gelungen war getrennt nacheinander jede der beiden Amidogruppen zu diazotiren, lassen nach den Untersuchungen von Wallach [1]) eine solche schrittweise Diazotirung zu, wenn man in eine Amidogruppe des Diamins einen diese Gruppe gegen den Angriff der salpetrigen Säure schützenden Bestandtheil einführt.

Wallach hat dies speziell für die Meta-Diamine nachgewiesen und bei diesen Versuchen gezeigt, dass das monoacetylirte m-Toluilendiamin auf solche Weise zur Darstellung von Disazoverbindungen benutzt werden kann.

Zu dem Zwecke hat er das sich wie ein Monamin verhaltende Acettoluilendiamin diazotirt und mit einem Phenol gepaart, dann die Acetgruppe aus dem neu entstandenen Azokörper $C_6H_3(CH_3)\begin{cases}N_2Ph.\\NHCOCH_3\end{cases}$ eliminirt, die Amidoazoverbindung $C_6H_3(CH_3)\begin{cases}N_2Ph.\\NH_2\end{cases}$ nochmals diazotirt und die darauf erhaltene Diazoverbindung wieder mit einem Phenol in Umsetzung gebracht. Es sind so Disazoverbindungen vom Typus: $C_6H_3(CH_3)\begin{cases}N_2Ph.\\N_2Ph.\end{cases}$ dargestellt worden.

Wallach hat sich indessen begnügt, diese Reaction nur an wenigen Beispielen und ausschliesslich unter Anwendung von Phenolen durchzuführen. Die auf jenem Wege erhaltbaren Disazoverbindungen haben jedoch noch nach mancher Richtung hin Interesse und es erschien lohnend, die ange-

---

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XV. 2825.

deutete Methode noch etwas auszudehnen und zur Darstellung mehrerer derartiger Körper, namentlich solcher, welche einem neuen Verbindungstypus angehören, zu benutzen.

Dies wurde um so mehr für angezeigt gehalten, als man überhaupt noch nicht viele Disazoverbindungen kennt.

Der erste bekannt gewordene Disazokörper wurde im Jahre 1864 von Peter Griess [1]) durch Zersetzung einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit Bariumcarbonat erhalten. Es ist dies das Phenolbidiazobenzol $\begin{matrix} C_6H_5N_2 \\ C_6H_5N_2 \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3(OH)$.

Im Jahre 1876 stellte Griess [2]) diese Disazoverbindung auch nach der Methode von Kekulé und Hidegh [3]) durch Versetzen einer alkalischen Lösung von Phenoldiazobenzol mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Diazobenzol dar. Er erwähnt dabei gleichzeitig eine durch Eintragen einer Lösung von salpetersaurem Diazotoluol in eine alkalische Lösung von Phenoldiazobenzol entstehende Disazoverbindung das Phenoldiazobenzoldiazotoluol $\begin{matrix} C_6H_5N_2 \\ C_7H_7N_2 \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3(OH)$.

Dieser Körper hat deshalb noch ein gewisses Interesse, weil er der erste Disazokörper ist, der sich vom Phenol durch Ersetzung zweier H-Atome durch verschiedene Diazoreste herleitet. — An derselben Stelle theilt Griess ferner mit, dass er eine Disazoverbindung nämlich die Oxybenzoëbidiazobenzoësäure, die er schon früher [4]) durch Mischen einer kalten wässrigen Lösung von salpetersaurer Diazobenzoësäure mit Sodalösung gewonnen, auch jetzt nach der allgemeinen Methode durch Einwirkung von schwefelsaurer Diazobenzoësäure auf eine Lösung von Oxybenzoëdiazobenzoësäure erhalten habe.

---

1) Phil. Trans. III. 1864. S. 688 und Annalen der Chemie und Pharmacie. 137. 84.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft IX. 627.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft III. 233.

4) 1870 Journal für pract. Chemie. Neue Folge I. 106.

Einige Zeit nach diesen Publicationen gelang es Caro und Schraube[1]) eine dem Griess'schen Phenolbidiazobenzol isomere Disazoverbindung von der Formel:

$$C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-(OH)$$

durch Zusammenbringen der Diazoverbindung des Amidoazobenzols mit Phenolkalium darzustellen. Durch diese Verbindung wird eine Körperklasse repräsentirt, welche dadurch von Bedeutung geworden ist, dass einige bald darauf entdeckte, zu dieser Klasse gehörende Verbindungen durch ihre hervorragenden tinktoriellen Eigenschaften eine grosse Anwendung in der Farbtechnik gefunden haben. So z. B. der Biebricher Scharlach [2]).

Zu den schon früh bekannten Disazoverbindungen gehört auch das von P. Weselsky und R. Benedikt [3]) beschriebene Phloroglucinbidiazobenzol $(C_6H_5N_2)_2C_6H(OH)_3$ und Phloroglucinbidiazoparatoluol $(C_7H_7N_2)_2C_6H(OH)_3$.

In etwas ausführlicherer Weise haben sich weiter mit dem Studium der Disazoverbindungen beschäftigt Wallach [4]), Wallach und Fischer [5]) und Peter Griess [6]), der eine Reihe von Disazoverbindungen, die einen durchweg basischen Character zeigen, beschreibt. — Kurze Angaben über Disazokörper machen ferner: Richard Meyer und Hans Kreis [7]), C. Liebermann und St. v. Kostanecki [8]), E. Noelting

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft X. 2230 und Tageblatt der 50. Naturforscherversammlung 1877.

2) W. v. Miller, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XIII. 542. 803. 980. Nietzki ibid. XIII. 800. 1838. Leo Vignan und J. Boas Boasson ibid. XIII. 1060. Grässler D. P. 1880. No. 38919. Krügener D. P. 1880. No. 36792. F. Bayer & Co. D. P. 1881. No. 18027, D. P. 1882. No. 20000. Farbwerke vormals: Meister, Lucius & Brüning D. P. 1879. No. 16482, D. P. 1882. No. 22010.

3) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XII. 226.

4) ibid. XV. 22.

5) ibid. XV. 2814.

6) ibid. XVI. 2028.

7) ibid. XVI. 1332.

8) ibid. XVII. 132. 876.

und O. Kohn [1]), Robert Henriques [2]), auch finden ausserdem, wie schon bemerkt, eine Anzahl dieser Verbindungen in der Technik als Farbstoffe Verwendung [3]).

Zu den aufgeführten Disazoverbindungen ist man nun fast ausschliesslich auf zwei verschiedenen Wegen gekommen; entweder hat man nacheinander zwei Diazoreste in ein Phenol, oder auch Amin eingeführt, oder aber man hat einen Monoamidoazokörper diazotirt und dann mit einem Phenol oder Amin in Umsetzung gebracht. Es sind demzufolge nach diesen Methoden Körper der allgemeinen Formel:

$$\mathrm{Ph.}''\begin{matrix}\diagup \mathrm{N_2R'} \\ \diagdown \mathrm{N_2R'}\end{matrix}, \quad \mathrm{Am.}''\begin{matrix}\diagup \mathrm{N_2R'} \\ \diagdown \mathrm{N_2R'}\end{matrix},$$

$$\mathrm{R}''\begin{matrix}\diagup \mathrm{N_2R'} \\ \diagdown \mathrm{N_2Ph.'}\end{matrix}, \quad \mathrm{R}''\begin{matrix}\diagup \mathrm{N_2R'} \\ \diagdown \mathrm{N_2Am.'}\end{matrix}$$

erhalten worden, wobei mit R ein Kohlenwasserstoffradikal, mit Ph. ein Phenol- und mit Am. ein Aminrest bezeichnet wird.

Durch die oben erwähnten Untersuchungen von Wallach über die schrittweise Diazotirung von Diaminen haben wir nun eine neue Methode kennen gelernt, welche es möglich macht Disazoverbindungen vom Typus:

$$\mathrm{R}''\begin{matrix}\diagup \mathrm{N_2Ph.'} \\ \diagdown \mathrm{N_2Ph.'}\end{matrix}, \quad \mathrm{R}''\begin{matrix}\diagup \mathrm{N_2Am.'} \\ \diagdown \mathrm{N_2Am.'}\end{matrix} \quad \text{und} \quad \mathrm{R}''\begin{matrix}\diagup \mathrm{N_2Am.'} \\ \diagdown \mathrm{N_2Ph.'}\end{matrix}$$

darzustellen.

Wallach [4]) hat selbst, wie schon gesagt, einige dieser Verbindungen und zwar solche der ersten Formel, so z. B. $\mathrm{C_6H_3(CH_3)}\begin{matrix}\diagup \mathrm{N_2{-}C_6H_4OH} \\ \diagdown \mathrm{N_2{-}C_6H_4OH}\end{matrix}$ beschrieben; Verbindungen, welche

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellchaft. XVII. 351.

2) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XVII. 2670.

3) Otto Bredt, Barmen E. P. 1730, 1882. C. Rumph, Elberfeld E. P. 1773. 1882. Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin D. P. 22714, 1882. Ludw. Paul, Elberfeld D. P. 28820, 1883. Paul Boettiger, Lodz D. P. 28753, 1884. Farbenfabrik. vorm. Fr. Bayer & Co. Elberfeld D. P. 2594, 1883. D. P. 30077, 1884. Peter Griess, Burton on Trent. E. P. 1074, 1884. E. P. 1099, 1884.

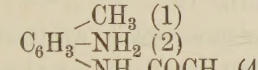
4) Wallach, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XV. 2825 und Wallach und E. Schulze ibid. XV. 3020.

den beiden letzt aufgeführten Typen entsprechen, namentlich gemischte Disazokörper, die einen Phenol- und einen Aminrest enthalten, waren jedoch bisher auf dem neuen Wege noch nicht gewonnen und überhaupt so gut wie unbekannt [1]). Diese Lücke, mit Hülfe gedachter Reaction auszufüllen, hat mich Herr Prof. Wallach veranlasst, und es ist der Beschreibung meiner diesbezüglichen Versuche ein Theil der nachfolgenden Arbeit gewidmet.

Als bequemstes Ausgangsmaterial hat dabei das auch von Wallach schon zu dem Zwecke benutzte Monoacetmetatoluilendiamin gedient.

Der erste Abschnitt meiner Arbeit wurde durch folgende Verhältnisse veranlasst.

In einer besonderen Arbeit hat Wallach [2]) zu zeigen gesucht, dass beim Acetyliren des m-Toluilendiamins zuerst die, in der Para-Stellung zum Methyl stehende, Amidogruppe angegriffen wird, die entstehende Monoacetverbindung also die Constitution:



besitzt. Durch Darstellung des entsprechenden Amidokresols ist diese, durch obige Formel ausgedrückte, Zusammensetzung von Wallach wahrscheinlich gemacht worden.

Da nun die Auffassung von der Constitution aller vom Acettoluilendiamin ableitbaren Azo- und Disazoverbindungen sich ganz allein auf die Richtigkeit der von Wallach gemachten Annahme über die Constitution des Acettoluilendiamins stützt, so war es für mich unbedingt nothwendig, zunächst die gedachte Constitution durch eine exacte Beweisführung über alle Zweifel sicher zu stellen. Zu dem

---

1) In letzter Zeit, nach den Veröffentlichungen von Wallach, sind einige ähnliche Verbindungen, die sich jedoch von Para-Diaminen herleiten, von Nietzki, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XVII 344. 1350, Griess ibid. XVII 602 und Meldola, Journ. of the Chemic. Soc. J. 1883, 425. J. 1884. 106, beschrieben worden.

2) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XV. 2831.

Zwecke begann ich mit einer Wiederholung der Wallachschen Versuche.

Durch gelindes Erwärmen in wässriger Lösung zersetzte ich die Diazoverbindung des Acettoluilendiamins und stellte durch Kochen mit concentrirter Salzsäure aus dem entstandenen Acetamidokresol ein Amidokresol dar, welches ich sorgfältig mit einem Amidokresol von bekannter Constitution, in welchem die Amidogruppe zur Methylgruppe in der Ortho-Stellung steht, in Vergleich zog.

Es wurde nämlich das m-Dinitrotoluol $C_6H_3\text{–}CH_3(1)\text{–}NO_2(2)\text{–}NO_2(4)$ durch partielle Reduction in das Nitrotoluidin $C_6H_3\text{–}CH_3(1)\text{–}NO_2(2)\text{–}NH_2(4)$ verwandelt und aus diesem zunächst das Nitrokresol $C_6H_3\text{–}CH_3(1)\text{–}NO_2(2)\text{–}OH(4)$ und hieraus das Amidokresol von der Constitution $C_6H_3\text{–}CH_3(1)\text{–}NH_2(2)\text{–}OH(4)$ dargestellt. Endlich wurde dann dieses Amidokresol acetylirt und die erhaltenen Acetverbindungen

$$(1)CH_3\text{–}C_6H_3\begin{cases}NH\text{–}COCH_3(2)\\O\text{–}COCH_3\ (4)\end{cases} \text{ u. } (1)\,CH_3\text{–}C_6H_3\begin{cases}NH\text{–}COCH_3\ (2)\\OH\ (4)\end{cases}$$

wiederum mit den entsprechenden Acetverbindungen des aus dem Acettoluilendiamin erhaltenen Amidokresols in Vergleich gestellt.

Es ergab sich dabei die vollständige Verschiedenheit der auf verschiedenem Wege erhaltenen Amidokresole und deren Acetverbindungen und so bleibt nach diesen Untersuchungen, da dem aus Nitrotoluidin erhaltenen Amidokresole unzweifelhaft die Constitution $(1)\,CH_3\text{–}C_6H_3\begin{cases}NH_2\ (2)\\OH\ (4)\end{cases}$ zukommt, für das aus Acettoluilendiamin erhaltene nur die Zusammensetzung $(1)\,CH_3\text{–}C_6H_3\begin{cases}OH\ (2)\\NH_2\ (4)\end{cases}$ übrig, demzufolge muss auch dem Acettoluilendiamin die Constitution:

$$(1)\,CH_3\text{–}C_6H_3\begin{cases}NH_2\ (2)\\NHCOCH_3\ (4)\end{cases}$$

zukommen.

Ich bin indessen auch noch auf einem einfacheren Wege zu demselben Resultate gekommen.

Es ist mir nämlich gelungen das acetylirte Para-amido-ortho-nitrotoluol

$$(1)\ CH_3\text{–}C_6H_3\begin{cases}NO_2\ (2)\\ NH\text{–}COCH_3\ (4)\end{cases}$$

zu reduciren, ohne dass eine Verseifung des sich bildenden Acettoluilendiamins eintrat.

Ich konnte auf diese Weise den directen Beweis für die Identität des auf diesem Wege gewonnenen Paraacetamido-orthotoluidins $C_6H_3\text{–}CH_3$ (1) $\text{–}NH_2$ (2) $\text{–}NH\text{–}COCH_3$ (4) mit dem, durch Kochen mit Eisessig aus m-Toluilendiamin erhaltenen, Monoacetprodukt erbringen [1]).

Nachdem ich so durch die im Vorstehenden skizzirten Versuche, die, wie gesagt, den ersten Theil meiner Arbeit bilden, die Sicherheit gewonnen hatte, dass das von mir als Ausgangsmaterial benutzte Acettoluilendiamin wirklich die Constitution $C_6H_3\text{–}CH_3$ (1) $\text{–}NH_2$ (2) $\text{–}NH\text{–}COCH_3$ (4) habe, schritt ich erst zu der Darstellung einiger Azo- und Disazoverbindungen desselben. Im zweiten Theile meiner Arbeit werde ich diese Versuche näher beschreiben; dargestellt und characterisirt wurden folgende Verbindungen:

$$C_6H_3\text{–}N{=}N\text{–}C_6H_4N(CH_3)_2\ (2)\quad \begin{matrix}CH_3\ (1)\\ NH\text{–}COCH_3\ (4)\end{matrix}$$

$$C_6H_3\text{–}N{=}N\text{–}C_6H_4N(CH_3)_2\ (2)\quad \begin{matrix}CH_3\ (1)\\ NH_2\ (4)\end{matrix}$$

$$C_6H_3\text{–}N{=}N\text{–}C_6H_4N(C_2H_5)_2\ (2)\quad \begin{matrix}CH_3\ (1)\\ NH\text{–}COCH_3\ (4)\end{matrix}$$

$$C_6H_3\text{–}N{=}N\text{–}C_6H_4N(C_2H_5)_2\ (2)\quad \begin{matrix}CH_3\ (1)\\ NH_2\ (4)\end{matrix}$$

$$C_6H_3\text{–}N{=}N\text{–}C_6H_4NH_2\ (2)\quad \begin{matrix}CH_3\ (1)\\ NH\text{–}COCH_3\ (4)\end{matrix}$$

$$C_6H_3\text{–}N{=}N\text{–}C_6H_4N(CH_3)_2\ (2)\quad \begin{matrix}CH_3\ (1)\\ N{=}N\text{–}C_6H_4(OH)\ (4)\end{matrix}$$

$$C_6H_3\text{–}N{=}N\text{–}C_{10}H_6\alpha NH_2\ (2)\quad \begin{matrix}CH_3\ (1)\\ NH\text{–}COCH_3\ (4)\end{matrix}$$

$$C_6H_3\text{–}N{=}N\text{–}C_6H_4N(CH_3)_2\ (2)\quad \begin{matrix}CH_3\ (1)\\ N{=}N\text{–}C_{10}H_6\beta(OH)\ (4)\end{matrix}$$

---

1) Im Laufe dieser Untersuchungen habe ich eine nicht uninteressante Beobachtung gemacht, die ich, obgleich sie mit meinem Thema nicht direct in Beziehung steht, doch anhangsweise mittheilen werde. Es ist dies eine eigenthümliche Zersetzung des diazotirten Nitrotoluidins (1) $CH_3\text{–}C_6H_3\begin{cases}NO_2\ (2)\\ NH_2\ (4)\end{cases}$ mit Natriumacetat.

Auf diese Weise sind nunmehr eine Anzahl von Azo- und Disazoverbindungen bekannt, von denen Repräsentanten bisher fehlten.

In dem Plane der Arbeit lag es weiter, nicht nur das gewöhnliche m-Acettoluilendiamin, sondern auch dessen Isomeren auf die Fähigkeit hin, Disazoverbindungen zu bilden, in Untersuchung zu ziehen. Namentlich war es, nachdem einmal die Constitution des bisher bekannten m-Acettoluilendiamins C_6H_3–CH_3 (1) –NH_2 (2) –NH–$COCH_3$ (4) aufgeklärt war, interessant, das sich von demselben Toluilendiamin ableitende Isomere, in welchem also die Acetgruppe in der Ortho-Stellung zum Methylrest steht, darzustellen, zu characterisiren und eventuell zur Darstellung von Azo- und Disazoverbindungen zu verwenden. — Auf derartige Versuche ist der dritte und letzte Abschnitt der nachfolgenden Arbeit gerichtet gewesen.

Es wurde aus dem vor Kurzem von E. Noelting und A. Collin [1]) dargestellten bei 107° schmelzenden Nitrotoluidin, dessen Constitution nach jenen Chemikern durch die Formel: $C_6H_3(CH_3)(1)(NH_2)(2)(NO_2)(4)$ ausgedrückt wird, ein Acetnitrotoluidin $C_6H_3(CH_3)(1)(NH{-}COCH_3)(2)(NO_2)(4)$ gewonnen und dieses durch geeignete Reduction in das Acettoluilendiamin der Formel: $C_6H_3(CH_3)(1)(NH{-}COCH_3)(2)(NH_2)(4)$ verwandelt.

Aus diesem m-Acettoluilendiamin C_6H_3–CH_3 (1) –NH–$COCH_3$ (2) –NH_2 (4) konnten dann nach obigem Princip Verbindungen wie:

$$C_6H_3(CH_3)(1)(NH{-}COCH_3)(2)(N{=}N{-}C_6H_4N(CH_3)_2)(4)$$

$$C_6H_3(CH_3)(1)(NH_2)(2)(N{=}N{-}C_6H_4N(CH_3)_2)(4)$$

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XVII 268.

u. s. w. dargestellt werden, die mit den erst erwähnten Körpern eine Art von Stellungsisomerie zeigen, welche bisher bei Azoverbindungen nicht bekannt war, und deren näheres Studium vielleicht noch interessante Einblicke in die Frage verspricht, in wie weit die Eigenschaften der Farbstoffe durch die relative Stellung ihrer Bestandtheile beeinflusst werden.

Nachdem ich auf diese Weise kurz Inhalt und Zweck meiner Arbeit entwickelt habe, gehe ich nunmehr zu einer eingehenden Beschreibung der ausgeführten Versuche über.

I. Abschnitt.

Ueber die Constitution des m-Monoacettoluilendiamins vom Schmp. 158—159°.

(Para-Acetamido-orthotoluidin.)

Wie Wallach[1]) gezeigt hat, lässt sich das m-Acettoluilendiamin leicht in ein Amidokresol überführen. Da nun die Constitution des vom m-Dinitrotoluol sich ableitenden Nitrotoluidins vom Schmp. 78° bekannt ist und also auch die Zusammensetzung des aus diesem Nitrotoluidin erhaltbaren Amidokresols sicher gestellt ist und ihm die Formel:

$$C_6H_3\text{–}CH_3(1)\text{–}NH_2(2)\text{–}OH(4)$$

gegeben werden muss, so frägt es sich nur, ist das von Wallach aus dem m-Acettoluilendiamin erhaltene Amidokresol identisch oder verschieden von dem aus Nitrotoluidin $C_6H_3\text{–}CH_3(1)\text{–}NO_2(2)\text{–}NH_2(4)$ darstellbaren Amidokresol.

Im Falle die Identität bewiesen werden kann, muss selbstverständlich, da dann auch dem aus Acettoluilendiamin

---

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XV 2831.

gewonnenen die Formel C_6H_3–$CH_3(1)$–$NH_2(2)$–$OH(4)$ zukommt, das Acettoluilendiamin nach der Formel C_6H_3–$CH_3(1)$ –NH –$COCH_3(2)$ –$NH_2(4)$ zusammengesetzt sein.

Ergiebt sich dagegen die Verschiedenheit der beiden Amidokresole, so kann das aus Acettoluidendiamin dargestellte nur die Zusammensetzung:

$$C_6H_3\text{–}CH_3(1)\text{–}OH(2)\text{–}NH_2(4)$$

haben. Die Constitution des m-Acettoluilendiamins muss alsdann aber unzweifelhaft durch die Formel: C_6H_3–$CH_3(1)$ –$NH_2(2)$–NH–$COCH_3(4)$ ausgedrückt werden.

Ich schicke diese Betrachtung voraus, um von vornherein die Art und Weise der Beweisführung klar zu stellen.

Als Ausgangsmaterial bedurfte ich einer grösseren Menge m-Dinitrotoluol. Ich stellte mir dasselbe aus einem technischen Mononitrotoluol her, welches ich zuvor durch Umkrystallisiren gereinigt hatte.

Je 200 gr dieses Mononitrotoluols wurden allmälig in ein Gemisch von 300 gr concentrirter Schwefelsäure, (spez. Gew. 1,8) und 300 gr Salpetersäure, (spez. Gew. 1,5) unter fortwährendem Schütteln der Flüssigkeit, und ohne dabei für Abkühlung zu sorgen, eingetragen. Nach Beendigung der Reaction wurde das Ganze in kaltes Wasser gegossen, die abgeschiedene krystallinische Masse gesammelt und, nachdem sie im Mörser zu einem feinen Pulver zerrieben, zuerst mit Sodalösung und dann mit Wasser zur Entfernung der Säure gewaschen. Zur weiteren Reinigung krystallisirte ich dann das Produkt aus absolutem Alkohol um und erhielt so das m-Dinitrotoluol in weissen, langen, geruchlosen Krystallnadeln (Schmp. 71°).

Bei der Verarbeitung des m-Dinitrotoluols auf Nitrotoluidin hielt ich mich im Wesentlichen an die Vorschrift von Beilstein und Kuhlberg[1]), indem ich die Methode berücksichtigte, die Beilstein und Kurbatow[2]) bei der

---

1) Annalen der Chemie und Pharmacie 155, 14.
2) Annalen der Chemie und Pharmacie 176, 44.

Darstellung des m-Nitranilins aus m-Dinitrobenzol angewandt haben.

In eine Mischung von 300 gr m-Dinitrotoluol, 900 gr absolut. Alkohol und 150 gr concentrirt. Ammoniaklösung (spez. Gew. 0,900) leitete ich so lange Schwefelwasserstoff ein, bis ich eine Gewichtszunahme von ungefähr 170 gr constatiren konnte.

Es genügte hierzu eine Zeit von ca. 2 Tagen und musste zuweilen vor dem jemaligen Einleiten das Ganze auf dem Wasserbade bis fast zum Sieden erhitzt werden.

Darauf goss ich die zuvor erwärmte und dann durch Filtration vom ausgeschiedenen Schwefel befreite Flüssigkeit unter Umrühren in möglichst viel kaltes Wasser. Der entstandene Niederschlag wurde alsdann gesammelt und nach dem Auswaschen mit 300 ccm concentrirter Salzsäure (25%) und etwa $1^1/_2$ l Wasser versetzt, einige Zeit stehen gelassen und darauf vom Ungelöstgebliebenen abfiltrirt. Zu dem Filtrate fügte ich bis zur alkalischen Reaction Ammoniak und löste das ausgeschiedene Nitrotoluidin zur Reinigung nochmals in Salzsäure und fällte es dann wieder mit Ammoniak aus dieser Lösung. Auf diese Weise wurden etwa 200 gr Nitrotoluidin erhalten. Dasselbe gab mit Salzsäure eine klare Lösung und konnte am besten durch Krystallisation aus kochendem Wasser in reinem Zustande in goldgelben Krystallnadeln vom Schmp. 77,5° gewonnen werden. Zur Darstellung des Nitrokresols

$$C_6H_3\text{–}CH_3\,(1)\text{–}NO_2\,(2)\text{–}OH\,(4)$$

wurde die von Knecht[1]) gegebene Vorschrift dahin abgeändert, dass zunächst die Menge der Flüssigkeit bedeutend verringert und dann die Zersetzung der Diazoverbindung nicht durch Erhitzen auf freier Flamme, sondern durch Einleiten von Wasserdampf vorgenommen wurde. — Durch diese Abänderung wurde die Harzbildung beträchtlich vermindert,

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XV, 298 und Annalen der Chemie und Pharmacie 215, 91.

und die Ausbeute an Nitrokresol von ca. 50 % auf ungefähr 80 % gebracht.

30 gr Nitrotoluidin gab ich in ein Gemisch von 160 gr reiner concentr. Schwefelsäure und 1500 gr Wasser. Nachdem ich diese Flüssigkeit mit Eis und Kochsalz gut gekühlt hatte, liess ich in dieselbe langsam in dünnem Strahle, unter fortwährendem Umrühren, eine Lösung von 13,8 gr Natriumnitrit in 100 gr Wasser einfliessen. Die klare hellgelbe Flüssigkeit wurde darauf zur vollständigen Diazotirung einige Zeit stehen gelassen und alsdann durch Einleiten von Wasserdampf erwärmt.

Nach etwa 2 Stunden war die Zersetzung beendet und die anfangs intensiv rothe Farbe der Lösung in eine hellgelbe übergegangen. — Diese Aenderung in der Farbe liess auch mit Leichtigkeit das Ende der Reaction erkennen. — Die noch heisse Flüssigkeit wurde sofort von dem in geringer Menge vorhandenem Harze durch Filtration befreit und zum Erkalten bei Seite gestellt. Beim Erkalten schied sich das Nitrokresol zum grössten Theil direct ab und zwar oft in schönen gelben Krystallen. Die vom ausgeschiedenen Nitrokresol abfiltrirte Lösung wurde wiederholt mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt, und es konnte so eine nicht unbedeutende Quantität Nitrokresol noch aus diesem Aether erhalten werden. Gereinigt wurde das Rohprodukt durch Umkrystallisiren aus heissem Petrolaether, oder auch aus kochendem Wasser. Aus Wasser erhält man die Verbindung in derben prismatischen Krystallen, aus Petrolaether dagegen in Form von feinen, langen, gelben Nadeln (Schmp. 78°).

Salzsaures Amidokresol.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\,(1)\\NH_2\,(2)\\OH\;\;(4)\end{cases},\ HCl.$$

Reines Nitrokresol wurde mit Zinn und concentr. Salzsäure der Reduction unterworfen. Nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff wurde die farblose Flüssigkeit im

Vacuum stark eingeengt, und die concentrirte Lösung im Vacuumexsiccator der Krystallisation überlassen. Nach einiger Zeit schieden sich aus dieser Flüssigkeit weisse, glänzende Krystallblättchen ab, die mit Hülfe der Luftpumpe von der Mutterlauge befreit und auf Thontellern getrocknet wurden.

Das so dargestellte salzsaure Amidokresol war fast farblos und bildete silberglänzende Krystallblättchen. — Durch Eindampfen der Mutterlauge konnte noch eine geringe Menge des Salzes gewonnen werden; dasselbe wurde zur Reinigung aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt.

Engt man die vom Zinn befreite Reductionsflüssigkeit nicht im Vacuum, sondern unter gewöhnlichem Druck im Kohlensäurestrome ein, so erhält man ein mehr oder minder gelb gefärbtes Produkt, jedoch zeigt auch das so erhaltene salzsaure Amidokresol stets deutliche krystallinische Structur. Knecht, der das salzsaure Amidokresol ebenfalls dargestellt hat, beschreibt dasselbe als: „undeutliche Krystalle, die sich an der Luft äusserst rasch zersetzen."

Das reine salzsaure Amidokresol ist nach meinen Erfahrungen gut krystallisirbar und an der Luft durchaus beständig. — Es lässt sich leicht sublimiren und wird dann in schneeweissen Krystallflocken erhalten.

Selbst die reinsten so gewonnenen Antheile geben jedoch noch immer in wässriger Lösung mit Ammoniak versetzt, wenn auch sehr schwach, nach einiger Zeit beim Stehen an der Luft die schon von Knecht erwähnte Farbreaction. — Die Flüssigkeit nimmt je nach der Reinheit des Salzes mehr oder minder rasch und intensiv eine bläuliche Farbe an und setzt Flocken von einem Farbstoff ab, der sich mit prachtvoller Fluorescenz in Alkohol löst. — Beiläufig bemerkt wird der Seide durch diesen Farbstoff eine sehr schöne blaue, röthlich schimmernde Farbe ertheilt.

Amidokresol.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\ NH_2\ (2)\\ OH\ (4).\end{cases}$$

Das freie Amidokresol ist von Knecht nicht dargestellt worden. Wallach hat dasselbe zuerst aus dem salzsauren Amidokresol mit Hülfe von Kaliumbicarbonat abgeschieden. Ich habe mich derselben Methode bedient.

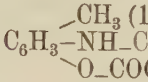
Salzsaures Amidokresol (1 Mol.) wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und zu dieser Auflösung eine ebenfalls durch wenig Wasser bewerkstelligte Lösung von Kaliumbicarbonat (1 Mol.) hinzugefügt. Das sich sofort krystallinisch abscheidende Amidokresol habe ich dann mittelst der Luftpumpe schnell von der sich bald bläulich färbenden Mutterlauge befreit und auf Thontellern getrocknet. Aus der Mutterlauge konnten noch geringe Mengen Amidokresol durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden.

Aus reinem salzsauren Amidokresol wurde auf diese Weise auch direct ein fast reines Amidokresol in glänzenden weissen Krystallblättchen erhalten. Das Amidokresol ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter löslich in kochendem Wasser und krystallisirt hieraus in gut ausgebildeten Krystallblättchen. Auch in Petrolaether ist es ziemlich schwer löslich, und man erhält es aus kochendem Petrolaether in Gestalt von feinen, weissen Nadeln. In Aether ist dasselbe ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel sehr schön aus. Auch lässt sich die Verbindung ausnehmend leicht sublimiren, so dass dies Verhalten sehr gut zur Reinigung benutzt werden kann.

Der Schmelzpunkt des Amidokresols wird je nach der Reinheit sehr verschieden gefunden. Der Schmelzpunkt der noch unreinen Substanz steigt nach wiederholtem Umsublimiren von 135° auf etwa 140°, der der reinen Verbindung wurde bei verschiedenen Bestimmungen bei 145° gefunden. — Das reine Amidokresol giebt, was auch schon Wallach hervorgehoben hat, mit Ammoniak nicht mehr die bei der unreinen Substanz immer eintretende Farbstoffreaction.

Acetverbindungen des Amidokresols vom Schmp. 145°.

Diacetverbindung.



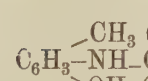
Erhitzt man das vorherbesprochene Amidokresol mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid etwa 3—4 Stunden lang am Rückflusskühler auf freier Flamme, so erhält man ein Reactionsprodukt, welches, in kaltes Wasser gegossen, selbst nach längerem Stehen nicht krystallinisch wird. Durch ein mehrtägiges Verweilen im Vacuumexsiccator über Natronkalk, oder besser noch durch wiederholtes Auflösen in Alkohol, kann man dasselbe jedoch zum Krystallisiren bringen. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in weissen Krystallen vom Schmelzpunkte 128—129° erhalten. Dieselben sind etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Elementar-Analyse.

0,248 Substanz ergaben 0,5781 CO_2 und 0,1453 H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N$:		Gefunden:
C	63,76	63,57
H	6,28	6,51.

Monoacetylamidokresol.



Schon wenn man Amidokresol mit Essigsäureanhydrid übergiesst, bemerkt man, dass eine bedeutende Erwärmung eintritt; erhitzt man nun das Produkt etwa eine Minute lang auf freier Flamme, statt es, wie in dem eben beschriebenen

Versuch, längere Zeit zu kochen, so erstarrt nach dem Erkalten das Ganze zu einem dicken Krystallbrei. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle sind, wenn als Ausgangsmaterial ein ziemlich reines Amidokresol verwandt wurde, von fast weisser Farbe und können leicht durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol gereinigt werden. Die reine Verbindung stellt feine, weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 177—178° dar.

Zu derselben Substanz gelangt man auch, wenn man die vorherbeschriebene Diacetverbindung oder auch das nach mehrstündigem Kochen des Amidokresols mit Essigsäureanhydrid erhaltene ölige Reactionsprodukt mit verdünnter Natronlauge kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Diacetverbindung geht dabei allmälig in Lösung, und es scheiden sich aus dieser Lösung auf Zusatz einer Säure sofort weissliche Krystallnadeln ab, die aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt, leicht rein und vollständig farblos erhalten werden können und welche constant bei 178° schmelzen.

Elementar-Analyse.

0,2140 Substanz ergaben 0,5134 CO_2 und 0,1295 H_2O.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$:		Gefunden:
C	65,45	65,43
H	6,66	6,72.

Das Monoacetylamidokresol vom Schmelzpunkt 178° ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter löslich in kochendem Wasser. Es krystallisirt in feinen, blendend weissen Nadeln. In Natronlauge löst sich die Verbindung sehr leicht und fällt auf Säurezusatz unverändert wieder aus dieser Lösung aus. Dieses Verhalten beweist, dass der Acetylrest sich in der Amidogruppe befindet, die Verbindung also nach der Formel:

$$C_6H_3\text{-}CH_3(1)\text{-}NH\text{-}COCH_3(2)\text{-}OH(4)$$

zusammengesetzt ist.

Ich habe nun, um den Schmelzpunkt des Amidokresols

sicherer stellen zu können, noch aus diesem reinen, bei 178° schmelzenden Acetamidokresol das Amidokresol zurückzugewinnen gesucht.

Zu dem Zwecke habe ich diese Monoacetverbindung mit der 10fachen Menge 25 % Salzsäure 20 Minuten lang auf freier Flamme erhitzt und aus dem entstandenen salzsauren Amidokresol in derselben Weise, wie früher beschrieben, mit Kaliumbicarbonat das freie Amidokresol abgeschieden. Dasselbe wurde so direct in sehr reinem Zustande erhalten und schmolz nach mehrmaligem Sublimiren constant bei 144°,5. Seine Reinheit zeigte sich auch darin, dass es mit Ammoniak keine Farbreaction mehr gab.

Amidokresol aus m-Monoacettoluilendiamin.

Auch hier brauchte ich wieder als Ausgangsprodukt das bei 71° schmelzende m-Dinitrotoluol, aus welchem ich mir zunächst das bei 99° schmelzende m-Toluilendiamin darstellte.

Dieses m-Toluilendiamin verarbeitete ich dann, nach der im Folgenden beschriebenen Methode, auf Monoacettoluilendiamin.

m-Monoacettoluilendiamin (Schmp. 158—159°).

Das m-Monoacettoluilendiamin wurde zuerst von Tiemann[1]) dargestellt. Koch[2]) hatte schon früher beim Erhitzen von einem Molekül m-Diacettoluilendiamin mit genau einem Molekül Natronlauge einen Körper erhalten, der sich, wie er sagte, leichter als die Diacetverbindung löste, und den er deshalb für Monoacettoluilendiamin anspricht. Eine nähere Untersuchung dieser so erhaltenen Verbindung hat er jedoch nicht vorgenommen.

---

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III 221.
2) Annalen der Chemie und Pharmacie 153, 132.

Tiemann lässt ein Molekül m-Toluilendiamin mit etwas weniger als zwei Molekülen Eisessig, dem er etwas Wasser zusetzt, längere Zeit bei aufsteigendem Kühler erhitzen und erhält so neben geringen Mengen Diacetverbindung das Monoacetprodukt.

Ich habe diesen Körper in verhältnissmässig grossen Mengen dargestellt und bin dabei wie folgt verfahren:

Je 20 gr m-Toluilendiamin wurden mit 20 ccm Eisessig, dem 8 ccm Wasser zugesetzt waren, ca. 2 Stunden lang auf freier Flamme am Rückflusskühler erhitzt, das Reactionsprodukt darauf in eine Schale gegossen und nun die Wandung der Schale einige Zeit mit einem Glasstabe gerieben. Es schieden sich dann bald kleine Krystalle ab und schliesslich erstarrte die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei.

Nach Zusatz von etwa 20 ccm Wasser wurde dieser Brei auf ein Filter gebracht, an der Luftpumpe abgesogen und mit sehr wenig Wasser gewaschen. Es konnte auf solche Weise ein fast weisses Rohprodukt erhalten werden, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus möglichst wenig kochendem Wasser in prachtvollen, glänzenden, silberweissen Nadeln krystallisirte.

Das Monoacettoluilendiamin löst sich schwer in kaltem, leicht dagegen in kochendem Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 158°,5.

Ist das zur Darstellung des Acettoluilendiamins angewandte m-Toluilendiamin nicht ganz rein, so erhält man ein mehr oder minder stark braun bis schwärzlich gefärbtes Acetprodukt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle, kann dasselbe jedoch dann leicht gereinigt werden. — Erhitzt man das Toluilendiamin länger als zwei Stunden mit der vorgeschriebenen Menge Eisessig, so erhält man stets neben dem Monoacetprodukt beträchtliche Mengen der Diacetverbindung. Diese krystallisirt gewöhnlich in breiten, federförmigen, weissen Nadeln und ist in heissem Wasser viel schwerer löslich als die Monoacetverbindung, in kaltem Wasser scheint sie dagegen leichter löslich, wie diese zu sein. Sie schmilzt bei 221°.

Die ganze Menge des Toluilendiamins lässt sich also nicht in die Monoacetverbindung überführen, man erhält, wie gesagt, entweder neben Monoacetverbindung grössere Mengen von Diacetprodukt, oder aber fast ausschliesslich Monoacettoluilendiamin und im Rückstand unverändertes Toluilendiamin, welches man mit Leichtigkeit aus den gesammelten Laugen wieder zurückgewinnen kann.

Amidokresol.

Das eben beschriebene Acettoluilendiamin (1 Mol.) wurde in Salzsäure (2 Mol.) gelöst und in die Lösung unter guter Kühlung eine Auflösung von Natriumnitrit (1 Mol.) eingetragen. Die Flüssigkeit wurde darauf nach einigem Stehen schwach erwärmt und sobald lebhafte Stickstoffentwicklung eingetreten, die Erwärmung unterbrochen. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit schossen aus derselben in ziemlicher Menge etwas gelb gefärbte, lange Krystallnadeln aus. Diese wurden gesammelt und aus kochendem Wasser unter Hinzufügung von Thierkohle umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 224—225°.

Das so erhaltene Acetamidokresol wurde zur Eliminirung der Acetgruppe mit der 10fachen Menge 25% Salzsäure 20 Minuten lang erhitzt. Aus der erkalteten Lösung schieden sich bald schöne Krystalle des salzsauren Amidokresols ab.

Genau ein Molekül dieses salzsauren Amidokresols wurde darauf in concentrirter wässriger Lösung mit einem Molekül einer Lösung von Kaliumbicarbonat versetzt und der entstandene krystallinische Niederschlag schnell mit Hülfe der Luftpumpe von der Mutterlauge befreit. Zur Reinigung wurde das abgeschiedene Amidokresol noch aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Das Amidokresol ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem und ziemlich löslich in heissem Wasser. Sowohl von Säuren, wie auch von Alkalien wird dasselbe sehr gut aufgenommen. Es sublimirt unzersetzt in

schneeweissen Blättchen und ist in reinem Zustande an der Luft vollkommen beständig.

Mit Ammoniak giebt die reine Substanz auch keine Spur von Farbstoffbildung. Den Schmelzpunkt dieses Amidokresols habe ich übereinstimmend mit Wallach bei 159—161° gefunden.

Acetverbindungen des Amidokresols vom Schmp. 159—161°.

Diacetverbindung.

Wird dieses Amidokresol mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid mehrere Stunden lang auf freier Flamme am Rückflusskühler erhitzt und darauf die erhaltene schwach gelblich gefärbte Reactionsflüssigkeit in kaltes Wasser gegossen, so erstarrt nach einiger Zeit das ölige Produkt zu einer krystallinischen Masse.

Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in weissen Krystallen, die bei 137—138° schmelzen und deren Analyse auf Diacetamidokresol stimmende Zahlen giebt.

Elementar-Analyse.

0,1660 Substanz ergaben 0,3889 CO_2 und 0,1001 H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N$:		Gefunden:
C	63,76	63,89
H	6,28	6,70.

Monoacetverbindung.

Lässt man Essigsäureanhydrid nur sehr kurze Zeit auf Amidokresol einwirken, so erhält man nach dem Umkrystallisiren des Reactionsproduktes aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol weisse Krystallnadeln, die bei 224—225° schmelzen. Dieselbe Verbindung kann man auch hier aus der Diacetverbindung durch gelindes Erwärmen derselben mit verdünnter Natronlauge und Ausfällen der Lösung mit einer

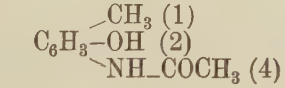
Säure darstellen. Die Analyse giebt auf Monoacetamidokresol stimmende Zahlen.

Elementar-Analyse.

0,1725 Substanz ergaben 0,4129 CO_2 und 0,1097 H_2O

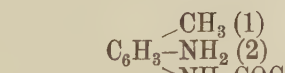
Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$:		Gefunden:
C	65,45	65,27
H	6,66	7,06.

Das auf diese Weise gewonnene Acetamidokresol stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem vorher erwähnten, aus dem Diazoacetamidotoluolchlorid direct erhaltenen, überein. Da es nun durch seine Löslichkeit in Alkali und seine Wiederausfällbarkeit aus dieser Lösung mit Säuren zeigt, dass bei ihm der Acetylrest in der Amidogruppe steht, so muss es isomer mit dem aus Nitrotoluidin dargestellten Acetamidokresol und desshalb nach der Formel:



zusammengesetzt sein.

Das ihm entsprechende Amidokresol ist selbstverständlich, was auch schon aus seinem Schmelzpunkt hervorgeht, isomer mit dem aus Nitrotoluidin erhaltenen, hat also die Zusammensetzung: C_6H_3–CH_3(1)–OH(2)–NH_2(4) und demzufolge lässt sich die Constitution des Acettoluilendiamins durch die Formel:



ausdrücken.

Ich habe es jedoch nicht unterlassen noch auf einem anderen Wege den Beweis für die Richtigkeit der oben angegebenen Constitutionsformel des Acettoluilendiamins zu erbringen.

Dieser zweite Beweis beruht darauf, dass das acetylirte Nitrotoluidin:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\NO_2\ (2)\\NH\text{-}COCH_3\ (4)\end{cases}$$

in einer solchen Weise der Reduction unterworfen wird, dass eine Abspaltung der Acetgruppe aus dem sich bildenden Acettoluilendiamin nicht möglich ist, und so durch den directen Versuch die Identität des in der Para-Stellung zum Methyl acetylirten Monoacettoluilendiamins, mit dem, durch Acetyliren des m-Toluilendiamins gewonnenen, Monoacetprodukt nachgewiesen wird.

Nitroacettoluidin.

(Orthonitroparaacetamidotoluol).

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\NO_2\ (2)\\NH\text{-}COCH_3\ (4)\end{cases}$$

Dieses Nitroacettoluidin hat schon Cunerth[1]) bei einer Arbeit über ein neues aus flüssigem Dinitrotoluidin erhaltenen Nitrotoluidin vorübergehend beschrieben.

Cunerth will nämlich aus dem flüssigen Dinitrotoluol neben einem, bei 94°,5 schmelzenden Nitrotoluidin auch ein Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 78° erhalten haben. Aus diesem so gewonnenen Nitrotoluidin hat er unter anderem die Acetverbindung dargestellt. Er gewann diese Verbindung durch Erhitzen des Nitrotoluidins mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 150°. Das aus Wasser krystallisirte Acetprodukt stellt nach ihm farblose, seidenglänzende, oft zolllange Nadeln vom Schmelzpunkte 160° dar.

Ich war nun nicht wenig erstaunt, das von mir dargestellte Nitroacettoluidin, vollständig verschieden von dem von Cunerth erhaltenen, zu finden. Da nun selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren keine Aenderung in den Eigenschaften der

1) Annalen der Chemie und Pharmacie 172. 229.

von mir erhaltenen Verbindung zu constatiren war, so dürfte wohl die Annahme nicht unberechtigt sein, dass Cunerth damals die Acetverbindung eines anderen Nitrotoluidins in Händen gehabt hat.

Darstellung und Eigenschaften des Orthonitroparaacetamidotoluols.

Das Nitrotoluidin vom Schmelzpunkte 77°,5, welches ich, wie schon früher beschrieben, durch partielle Reduction des m-Dinitrotoluols gewonnen hatte, wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid ungefähr 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach Ablauf dieser Zeit goss ich die erhaltene, gelblich gefärbte Reactionsflüssigkeit in kaltes Wasser, in welchem sie alsbald zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Das bis zur Entfernung der Säure mit Wasser gewaschene Produkt wurde darauf durch Krystallisation aus kochendem Wasser gereinigt.

Elementar-Analyse.

0,2225 Substanz ergaben 0,4538 CO_2 und 0,1052 H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_3N_2$:		Gefunden:
C	55,67	55,62
H	5,15	5,25.

Das Nitroacettoluidin ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aether, und kommt aus Alkohol in gelben Krystallnadeln heraus. Kaum löslich ist die Verbindung in kaltem und selbst schwer löslich in kochendem Wasser. Aus sehr verdünnten wässrigen Lösungen erhält man dieselbe in Gestalt von feinen, hellgelben Nadeln, aus etwas concentrirteren wässrigen Lösungen dagegen in Form von gefiederten flachen Nadeln von citronengelber Farbe. Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Substanz liegt constant bei 144°,5.

Wie ich mich überzeugt habe, kann man das Orthonitroparaacetamidotoluol auch durch ein längeres Erhitzen von Nitrotoluidin mit überschüssigem Eisessig darstellen.

Reduction des Orthonitroparaacetamidotoluols.

Reducirt man in der bekannten Weise mit Zinn und concentrirter Salzsäure Nitroacettoluidin, so erhält man m-Toluilendiamin, da durch die Salzsäure eine Verseifung des zunächst entstehenden Acettoluilendiamins bewirkt wird. Anders jedoch gestaltet sich die Reaction, sobald man an Stelle der Salzsäure Essigsäure anwendet. Es gelingt dann, besonders wenn man einen zu grossen Ueberschuss an Essigsäure vermeidet, mit Leichtigkeit alles Nitroacettoluidin vollständig in Monoacettoluilendiamin überzuführen.

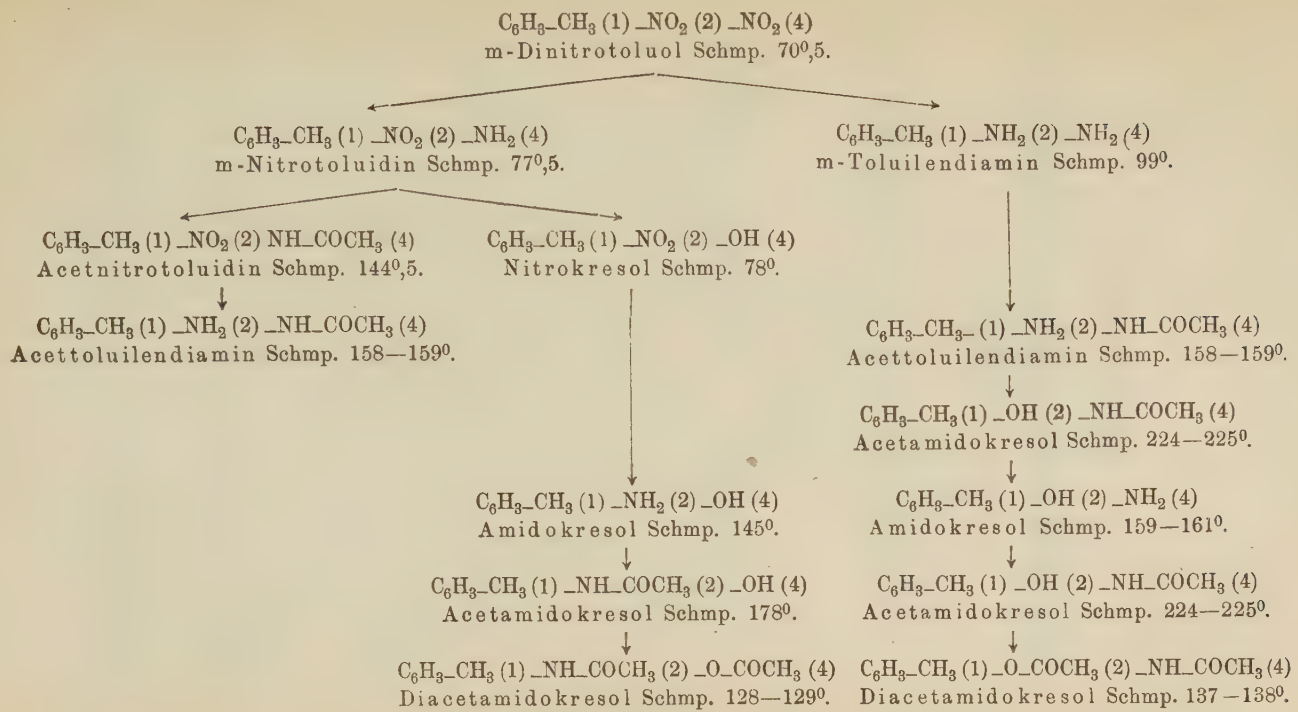
20 gr Nitroacettoluidin wurden in etwa 50 ccm Eisessig gelöst, mit 200 ccm Wasser versetzt und in die heisse Lösung nach und nach 20 gr Eisenpulver eingetragen. Es trat eine ziemlich lebhafte Reaction ein.

Die Flüssigkeit wurde, nachdem die ganze Menge Eisen zugegeben war, noch einige Zeit erwärmt und darauf die kochende heisse Lösung der Filtration unterworfen. Die durchgehende, sich bald durch ausgeschiedenes basisches Eisenacetat trübende Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei. Die Krystalle wurden gesammelt und nach dem Absaugen auf Thontellern mehrmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die Verbindung wurde vollständig eisenfrei in blendend weissen Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 159° erhalten.

Das so durch Reduction gewonnene und in der Para-Stellung zum Methylrest acetylirte Monoacettoluilendiamin zeigte genau dieselben Eigenschaften, wie das direct aus Toluilendiamin durch Kochen mit Eisessig erhaltene Monoacetprodukt. Beim Erhitzen mit Eisessig giebt es die bei 221° schmelzende Diacetverbindung.

Zum Ueberfluss habe ich es noch in die Diazoverbindung übergeführt und durch gelindes Erwärmen derselben in wässriger Lösung das bei 224—225° schmelzende Acetamidokresol dargestellt.

Tabelle der in den Kreis der vorhergehenden Untersuchung gezogenen Verbindungen.



II. Abschnitt.

Azo- und Disazoverbindungen aus Paraacetamido-orthotoluidin.

Dimethylanilin-ortho-azo-para-acetamidotoluol.

$$C_6H_3(CH_3)(1)-N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2\ (2)\ NH\text{-}COCH_3\ (4).$$

Ein Molekül (164 gr) Acettoluilendiamin vom Schmelzpunkte 158—159° wurde mit zwei Molekülen Salzsäure (2000 ccm Normal-Salzsäure) versetzt, mit möglichst wenig Wasser in Lösung gebracht und zu der gut mit Eis gekühlten Flüssigkeit unter beständigem Umrühren eine ebenfalls durch Eis kühl gehaltene Lösung von einem Molekül Natriumnitrit (69 gr) in dünnem Strahle hinzufliessen lassen. Es entstand so eine klare hellgelbe Lösung des Diazokörpers, welche langsam und unter guter Abkühlung in eine Lösung von zwei Molekülen Dimethylanilin (242 gr) in nicht zu wenig Alkohol eingetragen wurde. Zwei Moleküle des Amins sind deshalb genommen worden, um die bei der Darstellung von Azokörpern immer störende freie Mineralsäure zu binden.

Beim Zusammenbringen der beiden Flüssigkeiten entstand zunächst eine stark rothbräunliche Färbung, bei weiterem Eingiessen des Diazokörpers trübte sich allmälig die Lösung unter Abscheidung eines gelben Körpers, dessen Menge bald zunahm, während gleichzeitig seine Farbe dunkler wurde und zuletzt in gelbroth überging, wobei derselbe krystallinische Structur annahm. Schliesslich erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Nach mehrstündigem

Stehen wurden die Krystalle gesammelt und aus dem Filtrate durch Wasserzusatz die noch in Lösung befindlichen Antheile ausgefällt. — Aus 16 gr Acettoluilendiamin konnten auf diese Weise etwa 25 gr Dimethylanilin-azo-acetamidotoluol erhalten werden.

Dieser acetylirte Amidoazokörper ist leicht löslich in Alkohol (etwa 12 Theile Alkohol lösen 1 Theil der Verbindung), Chloroform, Benzol, löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Er kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol, noch besser verdünntem Alkohol oder auch sehr gut durch Ausfällen mit Wasser aus alkoholischer Lösung gereinigt werden.

Im reinen Zustande stellt derselbe goldgelbe Krystallblättchen vom Schmelzpunkte 200° dar. Die Elementar-Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1489 Substanz lieferten 0,376 CO_2 und 0,0927 H_2O
II. 0,205 „ „ 0,5178 CO_2 „ 0,1263 H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{20}ON_4$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	68,91	68,86	68,88
H	6,75	6,90	6,84.

In verdünnten Säuren löst sich die Verbindung mit schöner tiefrother Farbe. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit gelbgrüner, von concentrirter Salzsäure mit violettrother und von rauchender Salzsäure mit rothbrauner Farbe aufgenommen. In Alkohol ist sie mit gelbrother Farbe löslich. Seide und Wolle werden durch dieselbe schön canariengelb gefärbt. Mit Säuren bildet dieser Azokörper noch Salze, welche aber schon durch Wasser leicht zersetzbar sind. Leitet man z. B. in die alkoholische Lösung des Dimethylanilin-azo-acetamidotoluols Salzsäuregas, so scheiden sich nach dem Verdunsten des Alkohols im Vacuum dunkle, stark grünlich schimmernde Krystalle des salzsauren Salzes ab. Aus einer Lösung des Azokörpers in Benzol scheidet sich bei gleicher Behandlung sofort die salzsaure Verbindung ab. Eine

Chlorbestimmung ergab auf ein Molekül Dimethylanilin-azo-acetamidotoluol ein Molekül Salzsäure der Formel:

$$CH_3-C_6H_3\begin{cases}NH-COCH_3\\N=N-C_6H_4N(CH_3)_2,HCl\end{cases}$$

entsprechend.

0,3245 Substanz lieferten 0,1398 AgCl entsprechend 0,0345 Cl.

Berechnet für $C_{17}H_{20}ON_4,HCl$:	Gefunden:
Cl = 10,67	10,63.

Dimethylanilin-ortho-azo-para-amidotoluol.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\N=N-C_6H_4-N(CH_3)_2\ (2)\\NH_2\ (4).\end{cases}$$

Um aus dem Dimethylanilin-azo-acetamidotoluol die Acetgruppe zu eliminiren, wurde dasselbe mit der zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) etwa 30 Minuten lang auf freier Flamme am Rückflusskühler erhitzt. Die intensiv rothe Flüssigkeit wurde darauf mit ziemlich viel Wasser verdünnt und nach dem Erkalten, unter fortwährendem Umrühren, mit Ammoniak bis zur Neutralisation versetzt. Die freie Amidoazoverbindung schied sich so mit Leichtigkeit ab. Durch Umrühren ballte sich dieselbe zusammen und konnte dadurch schnell von der Fällungsflüssigkeit befreit werden. Eine möglichst schnelle Entfernung der Fällungsflüssigkeit ist deshalb angezeigt, weil beim längeren Stehen derselben bei Luftzutritt sich ein tief grünblauer Farbstoff bildet.

Die Bildung dieses Farbstoffes tritt ungemein bedeutender auf, wenn man die Entacetylirung mit Salzsäure vornehmen will. Ich habe diese Acetverbindung unter den verschiedensten Bedingungen mit concentrirter Salzsäure, mit verdünnter und mit der theoretischen Menge Salzsäure erhitzt, eine glatte vollständige Verseifung konnte ich jedoch mit dieser Säure nur äusserst schwierig erreichen. — Erhitzt man Dimethylanilin-azo-acetamidotoluol nur kurze Zeit mit

Salzsäure, so gelangt man zu keiner vollständigen Entacetylirung, erhitzt man dagegen längere Zeit, so tritt eine totale Zersetzung der ganzen Verbindung ein.

Nach einem Erhitzen von etwa 25 Minuten mit der zehnfachen Menge 25 % Salzsäure schlägt nämlich die schöne rothe Farbe der Flüssigkeit in schmutzigbraun um, und untersucht man nun das Reactionsprodukt, so findet man, dass eine vollständige Zersetzung eingetreten ist. Man kann in demselben die Gegenwart von Anilin, Amidophenol, Toluilendiamin und von gechlorten Verbindungen (gechlorte Hydrochinone) constatiren[1]). Mit Ammoniak versetzt, scheidet sich ein schmutziges, harzartiges Produkt ab und macht sich dabei gleichzeitig die Bildung eines blauen Farbstoffes bemerkbar, der sich mit Säuren roth färbt und allem Anscheine nach den Indulinen zuzuzählen ist.

Wendet man dagegen, wie vorher beschrieben, Schwefelsäure an, so erzielt man eine verhältnissmässig leichte und glatte Verseifung; die Farbstoffbildung tritt auch hier ein, jedoch lange nicht in dem Maasse, wie bei Anwendung von Salzsäure; eine gänzliche Zersetzung der Substanz bei halbstündigem Kochen ist hierbei indessen vollständig ausgeschlossen. Man erhält eine braune, in der ersten Zeit noch weiche, klebrige Masse, die aber nach einigem Stehen diese Beschaffenheit verliert und fest wird, alsdann auch leicht gepulvert und mit Wasser ausgewaschen werden kann. Zur Reinigung löst man den Körper zweckmässig in Alkohol und fällt ihn wiederholt aus einer solchen Lösung mit Wasser aus. Schon durch dieses Ausfällen erhält man die Verbindung in krystallinischem Zustande. Nach Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird sie schliesslich in schönen gelben, in der Farbe dem Musivgold ähnlichen Krystallblättchen erhalten. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 145°. In Wasser ist die Verbindung kaum löslich, leicht löslich ist dieselbe in heissem Alkohol,

---

1) Vergleiche O. Wallach, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XV. 2829 und O. Wallach und A. Koelliker ibid. XVII 395.

Chloroform, Benzol. Mit Säuren bildet sie Salze, die mit schöner tiefrother Farbe in wenig Wasser löslich sind, durch eine etwas grössere Menge Wasser aber Zersetzung erleiden. Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit grünlich gelbbrauner Farbe. Eine Elementar-Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1989 Substanz lieferten 0,5165 CO_2 und 0,1279 H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{18}N_4$:		Gefunden:
C	70,86	70,82
H	7,08	7,14.

Toluol-para-azo-phenol-ortho-azo-dimethylanilin.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\ -N{=}N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2\ (2)\\ -N{=}N{-}C_6H_4{-}OH\ (4).\end{cases}$$

Die vollständige Diazotirung des Dimethylanilin-azo-amidotoluols bietet einige Schwierigkeit, da die Salze desselben sich durch Wasser zersetzen. Nach einigen Versuchen zeigte es sich, dass man auf zwei Wegen mit Leichtigkeit die gänzliche Diazotirung zu Stande bringen kann.

Will man die theoretische Menge Säure anwenden, so muss man die Amidoazoverbindung in Alkohol lösen und die entsprechende Menge Säure (auf 1 Molekül der Verbindung 2 Moleküle Säure) hinzufügen. Lässt man dann die, in möglichst wenig Wasser gelöste, berechnete Menge Natriumnitrit (1 Mol.) langsam unter sehr guter Kühlung einfliessen, so erreicht man eine glatte Diazotirung.

Will man indessen die Hinzufügung des Alkohols vermeiden, so gelingt die Diazotirung nur, wenn man die Lösung des Amidoazokörpers in concentrirter Säure vornimmt.

Zu dem Ende werden 2,5 gr Dimethylanilin-azo-amidotoluol in 10 ccm 25 % Salzsäure unter Hinzufügung von etwas Wasser gelöst. Diese Lösung wird durch hineingebrachte

Eisstücke gut gekühlt und zu ihr langsam in dünnem Strahle eine ebenfalls durch hineingelegtes Eis kühl gehaltene Lösung von 0,7 gr Natriumnitrit hinzugegeben. Die anfangs tiefrosarothe Farbe der Flüssigkeit schlägt alsdann nach Zusatz des Natriumnitrits in gelbbraun um. Zweckmässig überlässt man die Lösung einige Augenblicke der Ruhe und bringt sie darauf erst in dünnem Strahle unter beständiger Kühlung in eine Lösung von 1 gr krystallisirtem Phenol in sehr verdünnter Natronlauge. Beim Zusammengiessen der Flüssigkeiten tritt sofort Trübung ein, und es scheidet sich bald ein bräunlicher Niederschlag ab. Nach 24 stündigem Stehen wurde dieser Niederschlag durch Filtration gesammelt und die filtrirte Flüssigkeit, welche eine röthlich-braune Farbe hatte, mit Essigsäure versetzt. Auf Zusatz dieser Säure liess dieselbe einen gelb-rothen Körper ausfallen, der sich ziemlich gut in verdünntem Alkali löste und aus dieser alkalischen Lösung selbst durch Kohlensäure wieder leicht ausgefällt werden konnte.

Der beim Zusammenbringen des Diazokörpers mit der Phenollösung entstandene bräunliche Niederschlag zeigte sich nun als vollkommen identisch mit der aus der alkalischen Lösung erhaltenen Substanz. Er besteht aus freiem Toluol-azo-phenol-azo-dimethylanilin. Durch wiederholtes Behandeln mit sehr verdünntem (am besten schwach erwärmtem) Alkali kann man ihn vollkommen in Lösung bringen und auf Zusatz einer Säure aus dieser Lösung leicht wieder ausfällen.

Wenn man eine kleine Aenderung bei der Herstellung dieses Disazokörpers vornimmt, so kann man auch die ganze Menge desselben als Niederschlag erhalten. Es muss dann, wie folgt, verfahren werden: Man löst die berechnete Menge Phenol in Wasser, nicht in verdünntem Alkali und lässt langsam unter Kühlung in diese wässrige Phenollösung die Diazoverbindung des Amidoazokörpers einfliessen. Bringt man nun zu der klaren Lösung so viel Natriumacetat, dass die vorhandene freie Mineralsäure neutralisirt wird, so tritt sofort Umsetzung ein, und es scheidet sich in dicken röthlich-

gelben Flocken die Disazoverbindung ab, welche leicht gereinigt werden kann.

Zur Reinigung löst man zunächst die Substanz wiederholt in verdünntem Alkali und fällt dieselbe aus dieser Lösung mit Kohlensäure wieder aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kann man sie schliesslich in ganz reinem Zustande erhalten.

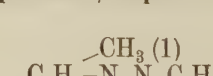
Das Toluol-azo-phenol-azo-dimethylanilin stellt in reinem Zustande feine, gelbröthliche, verfilzte Nadeln dar. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 159—160°. Es löst sich leicht in concentrirten Säuren, so z. B. in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother, in concentrirter Salzsäure mit rothbrauner Farbe, fällt aber auf Wasserzusatz aus diesen Lösungen wieder unverändert aus. Verdünnte Säuren lösen die Verbindung nicht. Auch ist diese Disazoverbindung in concentrirtem wässrigem Alkali nur wenig löslich, dagegen löst sie sich ziemlich leicht in sehr verdünntem, besonders in schwach erwärmtem Alkali mit röthlichgelber Farbe auf und wird aus dieser Lösung schon durch Kohlensäure ausgefällt. Löslich ist die Verbindung ferner in Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser.

Elementar-Analyse.

0,192 Substanz ergaben 0,494 CO_2 und 0,1024 H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{21}ON_5$:		Gefunden:
C	70,19	70,12
H	5,84	5,92.

Toluol-para-azo-β-naphtol-ortho-azo-dimethylanilin.



Diese Verbindung wurde durch Zusammenbringen von Diazotoluol-azo-dimethylanilinchlorid mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol dargestellt.

Zu dem Ende wurden 2,4gr Dimethylanilin-azo-amidotoluol in 10ccm 25% Salzsäure gelöst, mit etwas Wasser versetzt und, nachdem durch hinzugefügte Eisstücke für Kühlung gesorgt worden war, mit einer Auflösung von 0,69gr Natriumnitrit in etwa 30ccm Wasser langsam zusammengebracht. Die so erhaltene Diazoverbindung wurde nach einigem Stehen in eine abgekühlte Lösung von 1,4gr β-Naphtol in Natronlauge eingegossen. Es schied sich dabei sofort ein dicker flockiger Niederschlag ab. Derselbe wurde durch Filtration gesammelt und sehr gut mit Wasser gewaschen. Bei den Versuchen, die behufs Krystallisation dieses Niederschlages gemacht wurden, zeigte es sich bald, dass derselbe aus einem in Chloroform schwer und einem in Chloroform leicht löslichen Körper bestand. Die in Chloroform leicht löslichen Antheile wurden einstweilen keiner näheren Untersuchung unterzogen. Eine Trennung und Reinigung kann man leicht bewerkstelligen, wenn man den Niederschlag mit möglichst wenig kochendem Chloroform in Lösung bringt. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich dann nur der in Chloroform schwer lösliche Körper und zwar in schönen rothen Krystallnädelchen ab. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Chloroform kann dieser Körper leicht rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei etwa 244°, einige Grade vorher sintert die Substanz und ist eine scharfe Bestimmung des Schmelzpunktes nicht möglich.

Elementar-Analyse.

0,1685 Substanz ergaben 0,4528 CO_2 und 0,0866 H_2O.

Berechnet für $C_{25}H_{23}ON_5$:		Gefunden:
C	73,34	73,23
H	5,62	5,71.

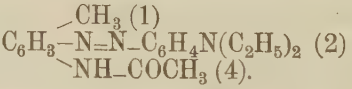
Das Toluol-azo-β-naphtol-azo-dimethylanilin ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, löslich in heissem Chloroform. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit braunrother, stark in's Violette gehender Farbe, von

concentrirter Salzsäure mit bordeauxrother Farbe gelöst. Unlöslich ist die Verbindung sowohl in verdünntem, wie auch in concentrirtem wässrigem Alkali.

Paart man die Diazoverbindung des Amidotoluol-azo-dimethylanilins, statt mit β-Naphtol mit β-Naphtolsulfosäure, so erhält man eine in Wasser lösliche Verbindung, die man wohl auch ohne nähere Untersuchung für Toluol-azo-dimethylanilin-azo-β-Naphtolsulfosäure ansprechen darf. Dieser Körper ertheilt der thierischen Faser eine stark röthlichbraune Farbe.

Wendet man an Stelle des β-Naphtols α-Naphtol an, so gelangt man zu einem zum Theil in sehr verdünntem, warmem, wässrigem Alkali löslichen Produkte, welches auf Zusatz von Essigsäure aus dieser Lösung wieder ausfällt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit bläulicher Farbe auflöst. — Bei der Paarung von Diazotoluol-azo-dimethylanilinchlorid mit Resorcin entstehen mindestens zwei Körper, wovon der eine sich durch Löslichkeit, der andere durch Unlöslichkeit in sehr verdünntem wässrigem Alkali auszeichnet. Der in Alkali lösliche Körper löst sich auch in Alkohol, der in Alkali unlösliche ist kaum löslich in Alkohol, löst sich aber leicht in Choroform und kann aus diesem Lösungsmittel durch Alkoholzusatz wieder gefällt und so auch gereinigt werden. Auf eine weitere Characterisirung dieser letztangeführten Körper habe ich mich für den Augenblick nicht eingelassen.

Diaethylanilin-ortho-azo-para-acetamidotoluol.



8,2 gr Acettoluilendiamin wurden mit 100 ccm Normal-Salzsäure übergossen, nach Hinzufügung von etwas Wasser in Lösung gebracht und zu der durch hineingeworfene Eisstücke kühl gehaltenen Flüssigkeit eine Auflösung von 3,45 gr Natriumnitrit in ca. 50 ccm Wasser einfliessen lassen.

Um die Diazotirung zu vollenden, wurde die Flüssigkeit kurze Zeit stehen gelassen und darauf die so erhaltene Di-

azoverbindung zu einer verdünnten alkoholischen Lösung von 15 gr Diaethylanilin gegeben. Beim Hinzubringen des Diazokörpers zu der Dimethylanilinlösung färbte sich die Flüssigkeit röthlichbraun, wobei gleichzeitig eine leichte Trübung eintrat. Schon nach kurzer Zeit schieden sich dann lange, glänzende, bräunliche Krystallnadeln ab, und nach 24 stündigem Stehen war die ganze Flüssigkeit von Krystallen durchsetzt. Dieselben wurden gesammelt und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Elementar-Analyse.

0,2910 Substanz gaben 0,7506 CO_2 und 0,1965 H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{24}ON_4$:		Gefunden:
C	70,37	70,30
H	7,40	7,50

Das Diaethylanilin-azo-acetamidotoluol krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden, röthlichbraunen Nadeln, die bei 159° schmelzen. Mit Säuren bildet es durch Wasser zersetzliche Salze, und ist in verdünnten Säuren mit stark rother Farbe löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit bräunlich grüner Farbe. — Ziemlich leicht löslich ist die Verbindung in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig, Aether, kaum löslich in Wasser.

Zur Entfernung der Acetylgruppe wurde das Diaethylanilin-azo-acetamidotoluol mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure (1:4) eine halbe Stunde lang auf freier Flamme erhitzt und darauf aus der mit Wasser stark verdünnten tiefrothen Flüssigkeit mit Ammoniak die freie Amidoazoverbindung abgeschieden. Diese Amidoazoverbindung konnte indessen nur in einer klebrigen, ganz unerquicklichen Form erhalten werden und, da dieselbe auch aus allen Lösungsmitteln immer ölig herauskam, so habe ich dieser unangenehmen Eigenschaften wegen auf eine weitere Characterisirung derselben Verzicht geleistet.

Kocht man die erhaltene Substanz mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid und bringt das Reactions-

produkt in kaltes Wasser, so scheidet sich hieraus sofort wieder in krystallinischem Zustande die ursprüngliche Acetylamidoazoverbindung ab.

Anilin-ortho-azo-para-acetamidotoluol.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\,(1)\\ -N{=}N-C_6H_4NH_2\,(2)\\ NH-COCH_3\,(4).\end{cases}$$

Wird salzsaures Diazoacetamidotoluol (1 Mol.) in eine stark verdünnte alkoholische Lösung von Anilin (3 Mol.) gegeben, so entsteht, wobei gleichzeitig die Flüssigkeit eine gelbrothe Farbe annimmt, zunächst ein spärlicher, gelber Niederschlag, der allem Anscheine nach aus der Diazoamidoverbindung besteht. — Nach 24stündigem Stehen, nach welcher Zeit auch die gelbe Farbe des erst entstandenen Niederschlags in eine röthlichbraune übergegangen, versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser und fällt auf diese Weise die röthlichgelbe Amidoazoverbindung aus. — Zur Reinigung löst man zweckmässig diese Verbindung wiederholt in möglichst wenig Alkohol, aus welcher Lösung man sie dann mit Wasser wieder ausfällt. — Schliesslich kann man durch Umkrystallisiren aus Alkohol das Anilinazoacetamidotoluol in röthlichgelben Krystallblättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 212—214° liegt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol. Es bildet mit Säuren Salze, die sich zum Theil in Wasser mit röthlicher Farbe lösen. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die Verbindung eine Lösung von gelblicher Farbe. — Auch dieser Acetamidoazokörper spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht die Acetylgruppe ab und führt so zum Anilin-azo-amidotoluol.

Elementar-Analyse.

0,309 Substanz ergaben 0,7600 CO_2 und 0,168 H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_4$:		Gefunden:
C	67,16	67,07
H	5,97	6,04.

α-Naphtylamin-ortho-azo-para-acetamidotoluol.

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\,(1)\\ -N{=}N-C_{10}H_6\alpha NH_2\,(2)\\ NH-COCH_3\,(4).\end{cases}$$

Lässt man langsam unter fortwährender guter Kühlung zu einer Auflösung von α-Naphtylamin (1 Mol.) in Alkohol eine wässrige Lösung von Diazoacetamidotoluolchlorid (1 Mol.) einfliessen, so geht die Farbe der Flüssigkeit zunächst in hellroth, dann in dunkelroth und endlich in ein schönes dunkeles Rothviolett über, und es setzen sich aus der Lösung bald in reichlicher Menge dunkle, grünlich schimmernde Krystalle der salzsauren Acetamidoazoverbindung ab.

Nachdem das Ganze ungefähr 24 Stunden gestanden, wurde von der ausgeschiedenen Verbindung abfiltrirt, dieselbe in Alkohol gelöst und aus der alkoholischen Lösung mittelst ammoniakhaltigem Wasser die freie Acetamidoazoverbindung gefällt.

Behufs Reinigung wurde dieselbe mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Das α-Naphtylamin-azo-acetamidotoluol wird aus Alkohol in kleinen, rothgelben Nadeln vom Schmelzpunkte 214—215° (einige Grade vorher sintert die Substanz) erhalten. In Alkohol ist der Körper sehr leicht löslich und zwar mit intensiv rothbrauner Farbe, löslich ist er ferner in Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser. — Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit tief violettblauer Farbe aufgenommen. Versetzt man die Verbindung mit concentrirter Salzsäure, so bilden sich grünlich schwarze Krystalle des salzsauren Salzes, welche sich nicht in überschüssiger Salzsäure auflösen. Das salzsaure Salz scheidet sich auch sofort mit wässriger Salzsäure aus einer alkoholischen Lösung der Acetamidoazoverbindung ab. Dasselbe ist ziemlich beständig gegen kaltes Wasser und löst sich darin nicht; in Alkohol ist es mit rother Farbe löslich und diese Lösung nimmt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure eine blauviolette Färbung an. Das schwefelsaure Salz scheidet sich aus einer concentrirten alkoholischen Lösung der Acetamido-

azoverbindung nach dem Versetzen derselben mit Schwefelsäure nach einiger Zeit ab, dieses ist jedoch in Wasser löslich; verdünnte Schwefelsäure löst deshalb auch die Verbindung auf und zwar mit violetter Farbe. — Mit Eisessig giebt die Acetamidoazoverbindung eine rothe Lösung. — Thierische Faser färbt dieser Azokörper schön rothgelb. — Auch das α-Naphtylamin-azo-acetamidotoluol kann man durch Kochen mit Schwefelsäure entacetyliren.

Elementar-Analyse.

0,2555 Substanz ergaben 0,6702 CO_2 und 0,1322 H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{18}ON_4$:		Gefunden:
C	71,69	71,53
H	5,66	5,74.

Es ist leicht ersichtlich, dass man aus dem Acettoluilendiamin noch eine ziemliche Anzahl interessanter Azokörper herstellen kann. So habe ich z. B. gefunden, dass das diazotirte Acettoluilendiamin sich sehr gut mit m-Phenylendiamin, mit m-Toluilendiamin, mit Acettoluilendiamin u. s. w. in Umsetzung bringen lässt und Körper vom Typus des Vesuvins (Triamidoazobenzols) giebt, ebenso kann man auch mit derselben Leichtigkeit Diazobenzolchlorid, Diazotoluolchlorid u. s. w. mit Acettoluilendiamin paaren und auf diese Weise Verbindungen vom Typus des Chrysoidins erhalten, die, da sie noch eine freie Amidogruppe enthalten, mit grosser Wahrscheinlichkeit nochmals diazotirt und wieder mit einem Phenol oder Amin in Umsetzung gebracht werden können. Auch zeichnen sich alle diese Verbindungen, wie ich mich überzeugt habe, durch ein sehr gutes Krystallisationsvermögen aus. — Ich habe jedoch auf ein Studium dieser Körper verzichtet und es vorgezogen, das von demselben Toluilendiamin sich noch ableitende Monoacettoluilendiamin, in welchem der Acetrest zur Methylgruppe in der Ortho-Stellung steht, darzustellen und auf seine Verwendbarkeit zur Gewinnung von Azoverbindungen zu prüfen. Ueber die zu diesem Zwecke angestellten Versuche handelt der folgende Theil meiner Arbeit.

III. Abschnitt.

Orthoacetamidoparatoluidin und Azoverbindungen desselben.

Das Orthoacetamidoparatoluidin habe ich mir aus dem vor Kurzem von E. Noelting und A. Collin erhaltenen Nitrotoluidin von der Formel

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\,(1)\\NH_2\,(2)\\NO_2\,(4)\end{cases}$$

zu verschaffen gewusst, und ich will im Folgenden seine Gewinnung und einige aus ihm gewonnene Azoverbindungen beschreiben.

Die Darstellung des Orthoamidoparanitrotoluols habe ich nach den Angaben von E. Noelting und A. Collin[1]) vorgenommen.

100 gr Orthotoluidin wurden langsam in dünnem Strahle in 1000 gr Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) unter fortwährendem Umrühren eingetragen und die erhaltene gelbbraune Flüssigkeit mit Hülfe einer Kältemischung von Eis und Chlorcalcium auf etwa -10^0 gebracht.

Darauf wurde allmälig aus einem Scheidetrichter, unter stetiger Bewegung der Flüssigkeit, die berechnete Menge Salpetersäure (75 gr einer Säure vom spez. Gew. 1,5) hinzufliessen lassen, wobei fortwährend dafür Sorge getragen wurde, dass die Temperatur der Flüssigkeit unter 0^0 verharrte.

Nachdem alle Säure eingetragen, überlässt man das Ganze am besten einige Zeit der Ruhe und giesst alsdann die Flüssigkeit in durch hineingeworfene Eisstücke, stark abgekühltes Wasser (ca. 5—6 L.). Die filtrirte und durch

---

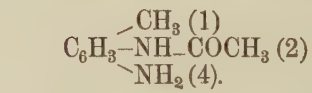
1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XVII 265, 268.

darin befindliche Eisstücke wieder gekühlte, goldgelbe Lösung neutralisirt man vorsichtig mit Natronlauge. Eine starke Erwärmung, die nach Noelting und Collin für die Reinheit des Produktes schädlich, tritt hierbei nicht ein. — Nach der Neutralisation filtrirt man das ausgeschiedene Nitrotoluidin ab und krystallisirt es, nach zuvorigem Auswaschen mit Wasser, zur Reinigung am zweckmässigsten aus kochendem Wasser um. Auf diese Weise erhält man dasselbe dann in hellgelben Nadeln, deren Schmelzpunkt genau bei 107° liegt.

Zur Gewinnung des Paranitroorthoacettoluidins wurden gleiche Theile Nitrotoluidin und Essigsäureanhydrid, ungefähr eine Stunde lang, am Rückflusskühler erhitzt, die hellgelblich gefärbte Reactionsflüssigkeit darauf in kaltes Wasser gegossen, in welchem sich das Acetprodukt sofort in Form einer weissen, krystallinischen Masse ausschied. Diese wurde nach dem Auswaschen mit Wasser, zur Reinigung aus sehr verdünntem Alkohol oder noch besser aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die Verbindung konnte so in schneeweissen Nadeln vom Schmelzpunkte 150—151° erhalten werden.

Löslich ist das Acetnitrotoluidin in Aether, sehr leicht löslich in Eisessig und Alkohol, etwas schwer löslich in kaltem, dagegen leicht löslich in kochendem Wasser.

Orthoacetamidoparatoluidin.



Nimmt man die Reduction des Nitroacettoluidins in derselben Weise vor, wie vorhin beim Orthonitroparaacetamidotoluol beschrieben, so erhält man hier stets neben der Monoacetverbindung eine geringe Menge von Diacettoluilendiamin (Schmp. 221°). Ja man kann sogar, wenn man überschüssigen Eisessig anwendet, die Bildung von Monoacetprodukt so unterdrücken, dass man fast ausschliesslich zum Diacettoluilen-

diamin gelangt, während unter entsprechenden Bedingungen beim Orthonitroparaacetamidotoluol fast keine Spur von Diacettoluilendiamin entsteht. Allem Anscheine nach ist demzufolge im Entstehungszustande die in der Para-Stellung zum Methyl sich befindliche Amidogruppe äusserst leicht acetylirbar, wohingegen die in der Ortho-Stellung sich befindliche etwas weniger leicht reactionsfähig ist.

Ich habe es deshalb auch vorgezogen, hier bei der Reduction etwas anders zu verfahren. — 10 gr Nitroacettoluidin wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und, unter Hinzufügung von 100 ccm Wasser, 10 gr Eisenpulver in dieser Flüssigkeit vertheilt. — Zu der kochend heissen Lösung wurde dann langsam ein Gemisch von 24 ccm Eisessig mit ca. 40 ccm Wasser aus einem Scheidetrichter einträufeln lassen und dabei fortwährend die Reaction durch Erwärmen unterstützt.

Nach Hinzufügung der ganzen Menge Eisessig habe ich die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Entfernung des Alkohols erwärmt und dann der Filtration unterzogen. Durch eine concentrirte Kaliumcarbonatlösung befreite ich das Filtrat vom Eisen und engte danach die neutrale oder auch noch schwach alkalische Lösung auf dem Wasserbade bis auf etwa 100 ccm ein.

Aus dieser so concentrirten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten sofort lange, etwas gelblich gefärbte, derbe Krystallnadeln ab.

Reinigen lässt sich die erhaltene Verbindung durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, aus welchem sie in fast weissen Nadeln herauskommt. Noch besser erzielt man jedoch eine Reinigung, wenn man heissen Alkohol als Krystallisationsflüssigkeit anwendet. Aus diesem Lösungsmittel gewinnt man den Körper in feinen, blendend weissen Nadeln, die constant bei 140° schmelzen. Die Elementar-Analyse ergab auf Monoacettoluilendiamin stimmende Zahlen.

0,2655 Substanz ergaben 0,6405 CO_2 und 0,1768 H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}ON_2$:		Gefunden:
C	65,85	65,79
H	7,31	7,39.

Das Orthoacetamidoparaamidotoluol löst sich leicht in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

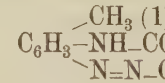
Mit Säuren bildet es Salze. So giebt es z. B. mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Platindoppelsalz, dessen Analyse die vermuthete Zusammensetzung bestätigte.

I. 0,1090 Substanz ergaben 0,0289 Pt.
II. 0,2147 Substanz ergaben 0,0567 Pt.

Berechnet für $(C_7H_6NHCOCH_3NH_2HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden:	
		I.	II.
Pt.	26,38	26,51	26,40.

Beim Kochen dieses Monoacetkörpers mit Eisessig erhielt ich aus demselben das bei 221° schmelzende Diacettoluilendiamin, beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure oder Natronlauge das bei 99° schmelzende m-Toluilendiamin. Das Monoacettoluilendiamin lässt sich sehr leicht diazotiren und habe ich die Diazoverbindung desselben mit Dimethylanilin in Umsetzung gebracht und den entstandenen Azokörper einer näheren Untersuchung unterzogen.

Dimethylanilin-para-azo-ortho-acetamidotoluol.



4,1 gr Orthoacetamidoparatoluidin wurden unter Hinzugabe von etwas Wasser in 50 ccm Normal-Salzsäure gelöst und in die durch Eis kühl gehaltene Flüssigkeit eine Lösung von 1,7 gr Natriumnitrit eingetragen. Nachdem das Ganze zur vollständigen Diazotirung eine kurze Zeit gestanden, wurde die erhaltene klare, gelbe Lösung des Diazokörpers langsam in eine Auflösung von 6,5 gr Dimethylanilin in Alkohol gebracht. — Die Flüssigkeit nahm anfangs eine gelbrothe Farbe an, trübte sich dann bald unter Abscheidung

gelblicher Krystallnadeln und erstarrte schliesslich zu einem dicken Krystallbrei.

Die erhaltene Azoverbindung wurde, behufs Reinigung, mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

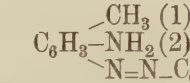
Elementar-Analyse:

0,3115 Substanz geben 0,7869 CO_2 und 0,1925 H_2O

Berechnet für $C_{17}H_{20}ON_4$:		Gefunden:
C	68,91	68,89
H	6,75	6,86.

Das Dimethylanilin-para-azo-ortho-acetamidotoluol löst sich sehr leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in Form von langen, gelbröthlichen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 192° liegt. Es löst sich ferner leicht in Chloroform, Benzol, Eisessig, Aether; in Wasser ist es kaum löslich. Von Schwefelsäure wird die Verbindung mit gelblichgrüner Farbe aufgenommen. Mit Säuren bildet sie Salze, welche sich in säurehaltigem Wasser mit prachtvoll rosarother Farbe auflösen. — Seide und Wolle färbt dieser Azokörper ganz ähnlich, wie der früher beschriebene isomere, schön hellgelb. Auch sonst konnte ich, abgesehen vom Schmelzpunkt, von der Krystallform und der überaus guten Krystallisationsfähigkeit des zuletzt beschriebenen, bei 192° schmelzenden, im Verhalten jener beiden isomeren Azoverbindungen in keiner Hinsicht eine bedeutende Verschiedenheit constatiren.

Dimethylanilin-para-azo-ortho-amidotoluol.



Auch das vorherbeschriebene Dimethylanilin-azo-acettoluidin kann man durch Kochen mit Schwefelsäure leicht entacetyliren.

Mit der 10 fachen Menge Schwefelsäure (1:4) 30 Minuten lang auf freier Flamme erhitzt, resultirt eine tiefroth gefärbte Flüssigkeit, die nach starkem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Ammoniak bis zur Neutralisation die gelblichbraun gefärbte Amidoazoverbindung ausfallen lässt,

welche nach dem Auswaschen mit Wasser sehr gut durch Umkrystallisiren aus einer kochenden Mischung von Alkohol und Chloroform gereinigt werden kann. — Auch hier beobachtet man die Bildung eines tiefblauen Farbstoffes in der mit Ammoniak versetzten Reactionsflüssigkeit beim Stehen derselben an der Luft.

Elementar-Analyse.

0,184 Substanz lieferten 0,4785 CO_2 und 0,1177 H_2O

Berechnet für $C_{15}H_{18}N_4$:		Gefunden:
C	70,86	70,92
H	7,08	7,10.

Das Dimethylanilin-para-azo-ortho-amidotoluol ist sehr schwer löslich in heissem Alhohol, leicht löslich in Chloroform und krystallisirt daraus in derben, gelbrothen Nadeln. Sehr gut krystallisirt es ferner aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform und zwar in Gestalt feiner, gelber Nadeln, die bei 215° schmelzen.

Auch diese Amidoazoverbindung kann man ziemlich leicht in die Disazoverbindung überführen und also zur Darstellung von Disazokörpern verwenden. So habe ich z. B. die Paarung mit Benzolphenol vorgenommen und eine Disazoverbindung der Formel:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\ N{=}N\ (2)\ {-}C_6H_4OH\\ N{=}N\ (4)\ {-}C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}$$

erhalten, die sich durch ihre ziemliche Schwerlöslichkeit in Alkali auszeichnete. Mit β-Naphtol konnte ich ferner eine in Alkali vollständig unlösliche Verbindung gewinnen, die sich mit tief bordeauxrother, stark in's Violette gehender Farbe in concentrirter Schwefelsäure löste und auf Wasserzusatz wieder aus dieser Lösung ausfiel. Eine besondere Verschiedenheit, sei es nun in der Farbe, oder im sonstigen Verhalten, zeigen diese von dem Orthoacetamidoparatoluidin sich ableitenden Verbindungen mit den ihnen isomeren früher erwähnten Disazoverbindungen in keiner Weise.

Wie ich schon in der Einleitung zu dieser Arbeit andeutete, war es von vornherein mein Bestreben auch andere

Diamine, wie das m-Toluilendiamin, in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. So lag es vorzugsweise in meiner Absicht eine Monoacetverbindung des o-Toluilendiamins kennen zu lernen, um dieselbe auf die Möglichkeit ihrer Umwandlung in eine Diazoverbindung zu prüfen.

Ich habe nun diese Acetverbindung durch Reduction des bei 92° schmelzenden Acetnitrotoluidins C_6H_3–CH_3(1)–NO_2(3)–NH_2(4) zu gewinnen gesucht.

Da nun aber dieses Acetnitrotoluidin bei der auf gewöhnlichem Wege vollzogenen Reduction, selbst bei Anwendung von Eisessig, eine Anhydrobase liefert, so habe ich, in der Voraussetzung, dass die Reduction, wenn ein Ueberschuss von Säure vermieden wird, vielleicht anders verlaufen und eine Wasserabspaltung des zunächst entstehenden Acettoluilendiamins nicht eintreten werde, die Reduction mit Eisen und der berechneten Menge Essigsäure vorgenommen. — In der That erhielt ich auch unter diesen Bedingungen einen Körper, der sich durch seinen Schmelzpunkt (132°) von der Anhydrobase (199°) als verschieden erwies.

Diese noch nicht näher untersuchte, sehr gut aus Wasser und Alkohol krystallisirende Verbindung zeigte nun ein überaus interessantes Verhalten gegen salpetrige Säure.

Versetzt man nämlich eine mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung dieses Körpers mit einer Auflösung von Natriumnitrit, so entsteht alsbald ohne jedwede Gasentwicklung ein starker, weisser, krystallinischer Niederschlag.

Die so gewonnene Verbindung ist äusserst schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt in prachtvollen, grossen, fast farblosen Nadeln, die einen starken, anisölartigen Geruch verbreiten und bei 122°,5 schmelzen.

Ich werde es nicht unterlassen, diese Reaction näher zu studiren und hoffe baldigst darüber Aufschluss geben zu können.

Auch beabsichtige ich noch im Anschlusse daran das monobenzoylirte o-Toluilendiamin auf sein Verhalten gegen salpetrige Säure zu untersuchen.

Anhang.

Ueber eine Zerstörung der Diazoverbindung des bei 77°β schmelzenden Nitrotoluidins mit Natriumacetat.

Wird in Nitrotoluidin $C_6H_3 \cdot CH_3$ (1) NO_2 (2) NH_2 (4) (1 Mol.) mit Salzsäure (2 Mol.) unter Hinzufügung von so viel Wasser, dass eine Lösung eintritt, verseift und dann die Diazotirung mit einer Auflösung von Natriumnitrit (1 Mol.) bei guter Kühlung vorgenommen, so erfolgt auf Zusatz einer Lösung von Natriumacetat (1 Mol.) alsbald unter lebhafter Stickstoffentwicklung die Abscheidung eines braunen Körpers. — Wie ich gefunden habe ist dieser braune Körper kein einheitliches Produkt, sondern derselbe besteht aus zwei verschiedenen Verbindungen, deren Trennung, wenn man in geeigneter Weise vorgeht, schon sofort bei der Darstellung erzielt werden kann.

Giebt man nämlich die Natriumacetatlösung rasch hinzu, so findet man, dass sich zunächst in geringer Menge ein gelblicher Niederschlag bildet, der aber sehr bald durch den unter Stickstoffentwicklung entstehenden braunen Niederschlag verdeckt wird.

Führt man unmittelbar nach dem Zusatze des Natriumacetates ab, so erhält man diesen ersten Niederschlag, freilich in sehr geringer Menge und in sehr unreinem Zustande. — In bedeutend grösseren Quantitäten und in viel reinerem Zustande erhält man jedoch diesen zuerst sich bildenden Körper, wenn man die Diazotirung des Nitrotoluidins mit einer mit Natriumacetat versetzten Natriumnitritlösung vornimmt. Es bildet sich dann sogar vorwiegend zunächst dieser gelbe Körper, und erst später kann man auch die Bildung des dunkelbraunen Produktes beobachten.

Die Reactionen, welche dieser zuerst ausfallende gelbe Körper gab, zeigten bald, dass nichts anderes als „Diazoamidonitrotoluol“ vorlag.

So konnte z. B. mit Leichtigkeit, beim Erhitzen der Verbindung mit Salzsäure und Alkohol, o-Nitrotoluol erhalten werden. Zum Vergleich stellte ich mir noch Diazoamidonitrotoluol auf anderem Wege dar. — So durch Versetzen einer Lösung von Nitrotoluidin in Aether mit der berechneten Menge Amylnitrit und ferner durch Zusammenbringen von Diazonitrotoluolchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Nitrotoluidin.

Das Diazoamidonitrotoluol von der Formel:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\ NO_2\ (2)\\ N{=}N\ (4)\end{cases} NH{-}C_6H_3\begin{cases}CH_3\ (1)\\ NO_2\ (2)\end{cases}$$

ist ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol und kann leicht durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt werden. Es krystallisirt daraus in kleinen, hellgelben tafelförmigen Krystallen, die unter theilweiser Zersetzung bei 166,5° schmelzen. Etwas leichter löst sich die Verbindung in Chloroform und Benzol und kommt aus diesen Lösungsmitteln in etwas derberen Krystallen heraus. In Wasser ist sie unlöslich. — Auf Platinblech erhitzt, schmilzt sie zunächst und zersetzt sich darauf unter schwachem Verpuffen.

Elementar-Analyse.

0,1585 Substanz ergaben 0,3097 CO_2 und 0,0599 H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_4N_5$:		Gefunden:
C	53,33	53,28
H	4,12	4,19.

Eine genauere Untersuchung der braunen, unter Stickstoffentwicklung entstehenden Verbindung habe ich bis jetzt noch nicht vorgenommen, da es mir erst in der letzten Zeit gelungen ist, eine gute Reinigungsmethode für dieselbe zu finden.

Einige Eigenschaften dieses Körpers möchte ich jedoch hier nicht unerwähnt lassen. In trocknem Zustande stellt derselbe ein dunkelrothbraunes, amorphes Pulver dar, welches beim Reiben stark electrisch wird.

Die meisten Lösungsmittel nehmen diese Verbindung äusserst schwierig auf. So löst sich dieselbe z. B. schwer in siedendem Chloroform, Benzol, Eisessig, etwas leichter in Aceton, fast unlöslich ist sie in kochendem Alkohol, sehr leicht löslich aber in Anilin, aus welchem sie auf Alkoholzusatz wieder ausfällt. — Ungeachtet vieler Mühe ist es mir nicht gelungen, diese Substanz zum Krystallisiren zu bringen.

Zur Reinigung löst man sie am zweckmässigsten in alkoholischem Alkali, von welchem sie mit schöner, stark rothvioletter Farbe aufgenommen wird, und fällt sie dann aus dieser Lösung mit einer Säure wieder aus. — Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung mit tiefblauvioletter Farbe gelöst und daraus mit Wasser wieder ausgefällt. — Beim Erhitzen auf Platinblech verpufft der Körper mit grosser Heftigkeit unter Zurücklassung einer sehr voluminösen, schwer verbrennlichen Kohle.

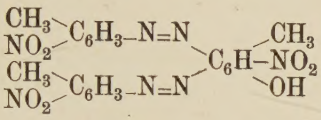
Mit Zinn und concentrirter Salzsäure lässt sich die trockne Substanz nicht reduciren, behandelt man jedoch die frisch gefällte und noch feuchte Verbindung mit diesem Reductionsmittel, so tritt, wenn auch schwierig, Reduction ein.

Auch durch die Reduction habe ich keinen sicheren Aufschluss über die Zusammensetzung dieses Körpers erzielen können, da ich mit Gewissheit einstweilen im Reductionsprodukt nur m-Toluilendiamin habe nachweisen können. Die gleichzeitige Anwesenheit von Salmiak lässt wohl darauf schliessen, dass eine theilweise Zersetzung der Substanz bei der Reduction eingetreten ist.

Schliesslich suchte ich noch aus dem Körper eine Acetylverbindung darzustellen, jedoch ohne Erfolg.

Auch habe ich mich durch die Darstellung des Oxyazonitrotoluols überzeugt, dass nicht etwa diese Verbindung vorliegt.

Allem Anscheine nach haben wir es hier mit einer Disazoverbindung zu thun, die möglicherweise nach der Formel:



zusammengesetzt ist. Durch ein weiteres Studium dieses Körpers gedenke ich bald Aufschluss über die Zusammensetzung geben zu können.

Sonderbarer Weise giebt weder Para-Diazotoluolchlorid, noch Meta-Diazonitrobenzolchlorid, noch Para-Diazonitrobenzolsulfat beim Zusammenbringen mit einer Natriumacetatlösung einen ähnlichen Körper. Bei allen entsteht nur die entsprechende Diazoamidoverbindung neben mehr oder minder grossen Mengen des betreffenden Phenols.

Die vorstehende Arbeit wurde, auf Veranlassung des Herrn Prof. O. Wallach, Sommersemester 1884 und Wintersemester 1884/85 im chemischen Institut der Universität Bonn ausgeführt.

Herrn Geheimen Regierungs-Rath Prof. Dr. Aug. Kekulé und Herrn Prof. Dr. Otto Wallach, meinen hochverehrten Lehrern, sage ich für die gütige Unterstützung meiner Studien aufrichtigen Dank.